

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005528

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2005-002930  
Filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2005年 1月 7日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2005-002930

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

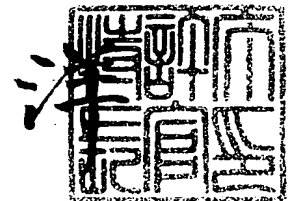
J P 2005-002930

出 願 人  
Applicant(s): 井上 明久  
トピー工業株式会社

2005年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TP0041  
【提出日】 平成17年 1月 7日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C23C 4/08  
C23C 4/12

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅11-806  
【氏名】 井上 明久

【発明者】  
【住所又は居所】 宮城県亶理郡亶理町荒浜字藤平橋44-3  
【氏名】 木村 久道

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区四番町5番地9 トビー工業株式会社内  
【氏名】 大原 正樹

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都千代田区四番町5番地9 トビー工業株式会社内  
【氏名】 五十嵐 貴教

【特許出願人】  
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅11-806  
【氏名又は名称】 井上 明久

【特許出願人】  
【識別番号】 000110251  
【氏名又は名称】 トビー工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100092901  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩橋 祐司

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004- 89612  
【出願日】 平成16年 3月25日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 015576  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

金属ガラスを過冷却液体状態で基材表面に積層することを特徴とする金属ガラス積層体被膜。

【請求項 2】

請求項 1 記載の積層体被膜において、金属ガラス層の原料があらかじめ調製された金属ガラスであることを特徴とする金属ガラス積層体被膜。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の積層体被膜において、金属ガラスが複数の元素から構成され、その成分が少なくとも F e 基、C o 基、N i 基、T i 基、Z r 基、M g 基、C u 基、P d 基のいずれかひとつを含有することを特徴とする金属ガラス積層体被膜。

【請求項 4】

請求項 3 記載の積層体被膜において、金属ガラスの成分が少なくとも F e 基を 30 質量 % 以上含有することを特徴とする金属ガラス積層体被膜。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の積層体被膜において、金属ガラスの過冷却温度域の幅が 10℃ 以上であることを特徴とする金属ガラス積層体被膜。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の積層体被膜において、基材が金属またはセラミックスであることを特徴とする金属ガラス積層体被膜。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の積層体被膜において、金属ガラスが基材上にパターン化されたことを特徴とする金属ガラス積層体被膜。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の積層体被膜において、金属ガラスが水素雰囲気下で水素を吸収または分離することを特徴とする金属ガラス積層体被膜、およびそれを利用した水素分離膜。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の積層体被膜において、金属ガラスが水素雰囲気下で水素を吸収することにより、電気伝導度を変化することを特徴とする金属ガラス積層体被膜、およびそれを利用した水素センサ。

【請求項 10】

あらかじめ調製された金属ガラスを溶射原料として、基材表面に溶射することを特徴とする金属ガラス積層体被膜の製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 記載の製造方法において、溶射原料である金属ガラスが粒状ないしは粉体状であることを特徴とする金属ガラス積層体被膜の製造方法。

【請求項 12】

請求項 10 又は 11 記載の製造方法において、基材表面の温度が 100℃ 以上であることを特徴とする金属ガラス積層体被膜の製造方法。

【請求項 13】

請求項 10 ～ 12 のいずれかに記載の製造方法において、溶射の方式が高速フレイム溶射であることを特徴とする金属ガラス積層体被膜の製造方法。

【請求項 14】

請求項 10 ～ 13 のいずれかに記載の製造方法において、金属ガラスからなる溶射原料を過冷却液体状態で基材表面に溶射することにより被膜欠陥である連続空孔が存在しないことを特徴とする金属ガラス積層体被膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属ガラス積層体被膜、およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は金属ガラス積層体被膜、特に均一で緻密な金属ガラス層を有し、接合性や耐久性に優れる金属ガラス積層体被膜に関する。

【背景技術】

【0002】

金属材料は建築資材、橋梁、鉄道、車両、自動車部品などを中心に大きな産業を形成してきた。しかし、軽量化ではFRPなどのプラスチックが金属に置き換わりつつある中で、近年、電子機器の普及、レジャー産業の台頭、環境、エネルギーの視点から、金属に対するニーズも多様化し、軽量化、高機能化の観点から様々なニューメタルが開発されている。プラスチックでは代替できない電気伝導性、熱伝導体などの機能に加え耐食、耐久性などの複合機能を利用した用途開発も進んでいる。

【0003】

金属の場合、表面処理の具体的加工技術として接合技術がある。接合は切削、曲げなどと共にきわめて重要な加工技術の一つである。接合の形態は機械的接合、接着、溶接があり、バルク金属、セラミックなどの基材の表面改質、傾斜、積層などの複合機能を目指した開発が活発化している。これらのクラッド材は（１）防触・防錆、（２）研磨加工性、（３）靱性、（４）抗菌性、（５）高級感などの特徴を付与することが可能で、用途として例えば多層構造ナベでは耐久性とともに熱伝導性の特徴が生かされている。クラッド材の加工時におけるはかれ、耐久性は基材と金属材料間のマッチング、加工方法に大きく依存する。

【0004】

金属と基材との接合は主に圧接、溶接の方法がとられ、界面における両者の組織の親和性が密着強度、はかれなどの耐久性に大きな影響を与える。また両者の間には材料特有の熱膨張係数が存在するため膨張係数のマッチングが重要である。

【0005】

金属ガラスは、その組織構造から金属に比べ熱膨張係数は低く、柔軟性に富み、界面形成能にも優れている。こうした金属ガラスの特徴を生かし、金属ガラスは金属間の接合にも利用されている。特許文献１には過冷却液体域まで加熱後圧着によって接合する方法が開示されている。しかし、この方法では金属ガラスの結晶化、変形により金属間の面接触を維持することが難しい。

【0006】

特許文献２には、前記特許文献１の問題を解決するための金属ガラスの加熱、加圧、冷却工程を細かく規定した接合方法が開示されている。しかし、この方法も金属バルク間の接合であり、金属ガラスの多彩な用途に対して十分に対応できるものではない。また、特に基材に対して金属ガラス層を形成する場合には結晶化防止も大きな課題である。

【0007】

通常のアモルファス合金では、冷却速度が遅いと結晶相が生成してしまうので、均一なアモルファス合金被膜が得られないことがあった。結晶相の生成は、耐食性等に悪影響を及ぼすので、好ましくない。アモルファス合金においても、通常 of 結晶金属や結晶合金と同様に、高品位被膜は得られていない。

【特許文献１】特開平５－１３１２７９号公報

【特許文献２】特開平１１－３３７４６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は前記背景技術に鑑みなされたものであり、その目的は、柔軟性、接合性に優れた高信頼性の緻密な金属ガラス層を有する金属ガラス積層体被膜を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

### 【0009】

本発明者らが鋭意検討を行った結果、基材と金属との接合において、バルク基材上への特定の方法で制御された金属ガラス積層体被膜が、これらの課題を解決することを見出した。

すなわち、本発明にかかる金属ガラス積層体被膜は、金属ガラスを過冷却液体状態で基材表面に積層することを特徴とする。

### 【0010】

金属ガラス（ガラス合金ともいう）とは、アモルファス合金の一種であるが、明瞭なガラス遷移と広い過冷却液体領域を示す点で、従来のアモルファス合金とは区別されている。

すなわち、金属ガラスをDSC（示差走査熱量計）を用いてその熱的挙動を調べると、温度上昇にともない、ガラス転移温度（ $T_g$ ）を開始点としてブロードな広い吸熱温度領域が現れ、結晶化開始温度（ $T_x$ ）でシャープな発熱ピークに転ずる。そしてさらに加熱すると、融点（ $T_m$ ）で吸熱ピークが現れる。金属ガラスの種類によって、各温度は異なる。 $T_g$ と $T_x$ の間の温度領域 $\Delta T_x = T_x - T_g$ が過冷却液体領域であり、 $\Delta T_x$ が10～130 Kと非常に大きいことが金属ガラスの一つの特徴である。 $\Delta T_x$ が大きい程、結晶化に対する過冷却液体状態の安定性が高いことを意味する。

本発明においては、金属ガラスの過冷却温度域の幅が10℃以上であることが好適である。

### 【0011】

金属ガラスを形成するための組成に関しては、（1）3成分以上の多元系であること、（2）主要3成分の原子径が互いに12%以上異なっていること、及び（3）主要3成分の混合熱が互いに負の値を有していること、が経験則として知られている（ガラス合金の発展経緯と合金系：機能材料、vol. 22, No. 6, p. 5-9（2002））。

本発明の積層体においては、金属ガラスが複数の元素から構成され、その主成分が少なくともFe基、Co基、Ni基、Ti基、Zr基、Mg基、Cu基、Pd基のいずれかひとつを30～80質量%の範囲で含有することを特徴とする。さらに、VIA族元素（Cr, Mo, W）を10～40質量%、IVb族元素（C, Si, Ge, Sn）を1～10質量%の範囲で各グループから少なくとも1種類以上の金属の組み合わせからなる。また、鉄族元素、これに目的に応じて、Ca, B, Al, Nb, N, Hf, Ta, Pなどの元素が10%以内の範囲で添加される。これらの条件により、高いガラス形成能を有することになる。

また、特に金属ガラスの成分が、少なくともFe基を含有することで耐食性は飛躍的に向上する。Fe基が30質量%以下では耐食性が十分に得られず、また、80質量%以上では金属ガラスの形成は困難である。

### 【0012】

本発明の特徴はあらかじめ原料を金属ガラスの状態にすることである。上記組成は安定な金属ガラスを形成すると同時に低温化にも貢献し、均一な組成と金属組織の層を形成する。原料は基本的に粒状あるいは粉体状が好ましいが、これにより限定されるものではない。作成方法としてはアトマイズ法、ケミカルアロイング法、メカニカルアロイング法などがあるが、生産性を考慮すればアトマイズ法が好ましい。

### 【0013】

本発明において高品位の接合界面を得るためには通常基材に100℃以上の温度負荷が必要である。好適には200℃以上、さらに好ましくは250℃以上であり、上限は特に規定されるものではない。基材として、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの汎用金属、セラミックス、ガラス、ポリイミドなど一部の耐熱性プラスチックがあるが、特に銅、ステンレスなどの耐熱性、熱容量、熱伝導の高い金属材料が好適である。

### 【0014】

金属の被膜形成方法としては圧着、浴湯からの析出などがあるが、膜厚の制御に優れた

加工法の一つとして、溶射がある。

溶射は、めっきや蒸着などに比べて厚い被膜（ $100\mu\text{m}$ 以上）を得ることが特徴の一つであり、耐食性、耐摩耗性、耐熱性、その他各種機能性を賦与するために溶射が応用されている。

しかしながら、金属の溶射被膜では一般に気孔が多く、そのため基材の耐食性を高める目的で耐食性の金属を溶射したとしても、十分な耐食性が得られないことがある。このため、溶射被膜の耐食用途としては、主として犠牲陽極タイプの被膜形成にしか用いることができず、化学プラント等の過酷な腐食環境での使用は困難であった。

#### 【0015】

特開昭61-217568号公報にはプラズマ溶射法により、アモルファス金属製品を不活性ガス中で形成する方法が、特開平05-195107号公報にはプラズマ溶射を使った遷移金属の炭化物、窒化物を基材に形成する方法が開示されている。これにより引張り強度の高いアモルファス金属が生成する。しかしアモルファス金属は基材表面で急冷されることにより生成するため生産性は安定せず、また徐冷では結晶化するという問題がある。特に自動車の摺動部への使用を目的としている場合、信頼性に問題がある。

#### 【0016】

また、特開昭63-4031公報には、まずメカニカルアロイイングにより原料をアモルファス化し、それを熱間押し出しすることによりアモルファス状態を維持する方法が開示されている。しかしこの方法でも熱間押し出しなどの徐冷では結晶化を免れない。

これに対して、特開平8-176783にはメカニカルアロイイングにより鉄、ニッケル、コバルトのいずれか少なくとも一種を含むアモルファス粉末原料を調製し、これを溶射することにより成膜する方法が開示されている。大きな改善は期待されるものの、これもまた溶射により基板表面での急冷により、アモルファス層の形成を行っており界面における接合は十分とは言えない。

#### 【0017】

また、大坪ら（日本溶射協会2003年全国大会（秋）、37～38頁）には金属ガラスの溶射が開示されている。しかしこれらは基材との接合を目的としているものではなく、基材に対してはなんら開示されていない。

#### 【0018】

本発明の金属ガラス積層体被膜の製造方法は、金属ガラスを溶射原料として用い、基材表面に溶射することを特徴とするものである。金属ガラスでは比較的密度の高い層を形成することが可能である。

本発明の製造方法において、溶射原料である金属ガラスが粒状ないしは粉体状であることが好適である。また、基材表面の温度が $100^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好適である。

本発明の製造方法においては、金属ガラスからなる粒子を過冷却液体状態で基材表面に急激な冷却を加えることなく溶射する。この方法は、本目的を達成する上で最も好適な被膜形成方法である。

#### 【0019】

溶射は、燃焼炎または電気エネルギーを用いて線状、棒状、粉末状などの溶射材料を加熱し、その溶射粒子を基材表面に吹き付けて被膜を形成する方法であり、大気圧プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、フレイム溶射、高速フレイム溶射（HVOF）、アーク溶射、コールドスプレーなどがある。例えば、高速フレイム溶射では、ガスフレイム内に溶射材料粉末を投入して粉末粒子を加熱及び加速する。

本発明においては、高速フレイム溶射が高密度膜を得る上で特に優れている。

また、過冷却温度域が比較的低温な金属ガラス合金においては、コールドスプレーが優れている。

さらに、本発明においては、溶射条件を調整したりマスキングを施すなどして、金属ガラス層を基材上にパターン化して形成することができる。

#### 【0020】

本発明により得られた金属ガラス積層体被膜は、自動車などの摺動部品、電極、電子機

器筐体など各種用途に使用可能であり、特殊用途では熱電材料、水素吸蔵材料、水素分離膜等への利用も考えられる。鉄を含有するものは燃料電池セパレータに好適である。また、Zr基を有するものなど水素吸蔵性金属ガラスを用いた積層体被膜は、水素雰囲気下で水素を吸収または分離することができるので、水素分離膜に好適であり、特に、多孔質金属管への溶射による水素分離膜リアクターなどへの用途に好適である。また、金属ガラスが水素雰囲気下で水素を吸収すると、電気伝導度が上昇するので、これを利用して水素センサにも応用できる。

#### 【発明の効果】

##### 【0021】

本発明では、溶射により、金属ガラス粒子を過冷却状態で基材表面に衝突させて、金属ガラス積層体被膜を得ることができる。

アモルファス固体状態にある金属ガラスを加熱した場合、 $T_g$ 以下の温度ではアモルファス固体状態のままであるが、 $T_g \sim T_x$ では過冷却液体状態、 $T_x \sim T_m$ では結晶固体状態、 $T_m$ 以上では液体となる。

##### 【0022】

過冷却液体領域では、金属ガラスは粘性流動を示し、粘性が低い。このため、過冷却液体状態にある金属ガラスが基材表面に衝突すると、瞬時に薄く潰れて基材表面に広がり、厚みが非常に薄い良好なスプラットを形成することができる。そして、このようなスプラットの堆積により、気孔が非常に少ない緻密な膜を形成することができる。

##### 【0023】

また、スプラットは過冷却液体状態から冷却されるので、結晶相を生成せず、アモルファス相のみが得られる。すなわち、アモルファス固体状態と過冷却液体状態とは可逆的であるため、過冷却液体状態にある金属ガラスを冷却すれば、冷却速度によらずアモルファス固体状態の金属ガラスを得ることができる。これに対し、過冷却液体状態と結晶固体状態とは不可逆であるため、結晶固体状態の金属ガラスをそのまま室温まで冷却しても、結晶固体状態のままであり、 $T_m$ 以上で融解して液体状態にある金属ガラスを冷却した場合には、冷却速度によっては結晶相が生成してしまう。

##### 【0024】

さらに、大気中での溶射の場合、材料を熔融状態で衝突させる従来の溶射方法では、溶射材料の酸化物が被膜中に含まれてしまい、被膜の特性に悪影響を及ぼすが、本発明では過冷却液体状態で衝突させるので、大気中で溶射したとしても酸化の影響がほとんどない。

従って、本発明の方法によれば、均一な金属ガラスのアモルファス固体相からなり、且つ気孔がほとんどない緻密な被膜を溶射により得ることができ、基材の表面改質（耐摩耗性、耐熱性、耐食性など）、クラッド材としての高機能化、傾斜機能材料の作成等に非常に有用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0025】

図1は、高速フレイム溶射（HVOF）装置の一例の概略図である。同図に示すように、HVOF装置は溶射ガン10を備え、該溶射ガン10の基部（図中左方）から燃料パイプ12及び酸素パイプ14を介してそれぞれ燃料及び酸素が供給され、溶射ガン10のフレイム端（図中右方）には高速の燃焼炎（ガスフレイム）16が形成される。そして、この溶射ガン10のフレイム端に近接して溶射材料供給パイプ18が設けられ、該パイプ18から溶射材料粉末が搬送ガス（ $N_2$ ガスなど）により圧送供給される。

##### 【0026】

本実施形態にかかるHVOF装置は概略以上のように構成され、パイプ18により供給された溶射材料粉末粒子は、ガスフレイム16中で加熱及び加速される。この加熱粒子（溶射粒子）20は高速で基材22の表面に衝突し、基材表面で冷却されて凝固し、扁平なスプラットを形成する。このようなスプラットの堆積により、溶射被膜24が形成される。



燃料としては、灯油、アセチレン、水素、プロパン、プロピレン等を用いることができる。

上記のような構成を有するHVOF装置を用いて、金属ガラスの溶射について、検討を行った。

#### 【実施例1】

##### 【0027】

#### 溶射粒子捕集試験

溶射粒子が基材表面に衝突した際の状態を調べるために、溶射粒子捕集試験を行った。この試験は、基材表面への溶射開始直後に遮断板により基材表面へのガスフレーム及び溶射粒子を遮断して、スプラットが堆積する前の個々のスプラットの形状や、基材表面の様子を調べるものである。

溶射材料としては、耐食性に優れる金属ガラスとして知られているFe<sub>43</sub>Cr<sub>16</sub>Mo<sub>16</sub>C<sub>15</sub>B<sub>10</sub>のガスアトマイズ粉末を用いた。該粉末の粒度分布は図2の通りであり、粒度120μmの篩下のもの、又は45μm篩下のものを用いて試験を行った。DSC分析を行ったところ、該金属ガラスのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は642℃、結晶化開始温度(T<sub>x</sub>)は668℃であった。融点(T<sub>m</sub>)は約900℃であった。また、X線回折によりアモルファス相であることを確認した。

溶射装置は、TAFAS T-4000を用いた。

基材としては、SUS314板を用いた。

##### 【0028】

粉末搬送ガスはN<sub>2</sub>、燃料は灯油、溶射距離(溶射ガン先端から基材表面までの距離)は200mmであった。基材温度は、常温(加温なし)あるいは200℃(ホットプレートで加温)とした。

試験条件ならびに結果(基材表面の電子顕微鏡写真)の一覧を表1に示す。

(表1)

試験No.	金属ガラス* 粒度	基材(SUS314) 温度	結果 (写真)
1-1	120μm以下	常温	図3
1-2	120μm以下	200℃	図4
1-3	45μm以下	常温	図5
1-4	45μm以下	200℃	図6

\*Fe<sub>43</sub>Cr<sub>16</sub>Mo<sub>16</sub>C<sub>15</sub>B<sub>10</sub>のガスアトマイズ粉末

##### 【0029】

図3～図4から、粒度120μm以下の場合には、何れの基材温度でも溶射粒子のスプラットがほとんど広がっておらず、球状に近い厚みのある形状であることがわかる。また、基盤表面に溶射粒子の衝突によると考えられる窪みが認められる。これらの条件では、粒径が大きく、しかもガスフレームが高速であったために、溶射粉末が過冷却状態まで加熱されずに固体状態で基材表面に衝突したものと考えられる。

##### 【0030】

一方、粒度45μm以下の場合、基材温度が常温では図5のように広がり悪いスプラットがやや散見されたものの、薄く潰れて広がった良好なスプラットが多く見られた。そして、基材温度が200℃の場合には、図6のようにほとんどのスプラットは極めて薄く潰れて広がっており、非常に良好なものであった。

これは、粒径が小さかったために、ガスフレームで溶射粒子が過冷却液体状態、あるいは完全に熔融した状態で基材表面に衝突したためと考えられる。

そこで、実際に溶射被膜を形成させてさらに検討を行った。

#### 【実施例2】

【0031】

#### 溶射試験

溶射試験では、溶射ガンを基材表面と平行に一定速度で往復移動させて、基材表面の一直線上を溶射した。溶射ガン一往復で溶射回数2回とカウントした。基材温度は200℃のみとした。その他の材料、条件は、上記捕集試験と同様に行った。

試験条件ならびに結果（基材表面の電子顕微鏡写真）の一覧を表2に示す。  
（表2）

試験No.	金属ガラス* 粒度	基材(SUS314) 温度	溶射 回数	膜厚	結果 (写真)	耐久性 (王水試験)
2-1	120 $\mu$ m以下	200℃	108回	—	図7	—
2-2	45 $\mu$ m以下	200℃	30回	1.164mm	図8、10	○
2-3	45 $\mu$ m以下	200℃	58回	2.087mm	図9、11	○

\*Fe<sub>43</sub>Cr<sub>16</sub>Mo<sub>16</sub>C<sub>15</sub>B<sub>10</sub>のガスアトマイズ粉末

【0032】

図7～9は溶射後の基材の側面の写真である。

図7のように、粒度120 $\mu$ m以下の場合には、溶射回数108回まで溶射を繰り返しても、基材表面にはほとんど溶射被膜は形成されなかった。これは、上記捕集試験からも推察されたように、材料粉末の粒径が大きいために高速ガスフレーム中で過冷却状態まで加熱されずに固体状態で基材表面に衝突したため、基材への接着性が低かったものと考えられる。

【0033】

これに対して、粒度45 $\mu$ m以下の場合には、溶射回数30回で最大膜厚1.164mmの溶射被膜が形成された（図8）。また、溶射回数58回では最大膜厚2.087mmの溶射被膜が形成された（図9）。

溶射回数30回及び58回の溶射被膜の断面SEM写真をそれぞれ図10及び図11に示す。黒い点々に見える部分は空孔であるが、被膜中の空孔は非常に少なく、また、存在する各空孔もそれぞれが独立しており、空孔が連続したり基材表面に貫通する空孔は認められない。従って、これらの溶射被膜は外的要因に対する基材表面保護能に優れることが示唆された。

実際に、王水浸漬試験（25℃、2時間）では、腐食減量は3%程度であり、非常に耐食性に優れていた。

【0034】

さらに、得られた溶射被膜について、X線回折を行った。図12は溶射回数30回の溶射被膜のX線回折図である。同図からわかるように、得られた溶射被膜は、結晶相や酸化物相を含まないアモルファス相からなる金属ガラスであった。

大気中での溶射では、高温で金属が溶融して液体状態になると非常に酸化されやすくなるため、通常、溶射被膜中には酸化物相が認められる。今回の溶射被膜では酸化物相が認められなかったことから、溶射粒子は溶融した状態ではなく過冷却液体状態で基材表面に衝突したものと考えられる。

【0035】

以上のように、金属ガラスの溶射粒子を過冷却液体状態で基材表面に衝突させることにより、非常に緻密な金属ガラスのアモルファス被膜を形成することができる。

上記の例ではFe<sub>43</sub>Cr<sub>16</sub>Mo<sub>16</sub>C<sub>15</sub>B<sub>10</sub>金属ガラスを用いてステンレス板に溶射したが、各種基材表面に賦与しようとする機能や基材に応じて、金属ガラスを選択することができる。

【0036】

上記は溶射方法としてはHVOFを用いた例であるが、本発明の目的を達し得る限り、

大気圧プラズマ溶射（APS）、減圧プラズマ（VPS）、コールドスプレー等、その他の溶射方法も用いることが可能である。

また、本発明の溶射被膜を形成する前に基材表面にブラスト処理等の粗面化処理を行ったり、溶射被膜形成後に樹脂等を用いた封孔処理などを行うこともできる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0037】

【図1】高速フレイム溶射（HVOF）装置の一例の概略図である。

【図2】本発明の溶射粒子捕集試験ならびに溶射試験で用いた $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスのガスアトマイズ粉末の粒度分布を示す図である。

【図3】溶射粉末の粒度 $120\mu\text{m}$ 以下、基材温度常温の条件で溶射粒子捕集試験を行った基材表面（試験No. 1-1）の電子顕微鏡写真である。

【図4】溶射粉末の粒度 $120\mu\text{m}$ 以下、基材温度 $200^\circ\text{C}$ の条件で溶射粒子捕集試験を行った基材表面（試験No. 1-2）の電子顕微鏡写真である。

##### 【0038】

【図5】溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度常温の条件で溶射粒子捕集試験を行った基材表面（試験No. 1-3）の電子顕微鏡写真である。

【図6】溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 $200^\circ\text{C}$ の条件で溶射粒子捕集試験を行った基材表面（試験No. 1-4）の電子顕微鏡写真である。

【図7】溶射粉末の粒度 $120\mu\text{m}$ 以下、基材温度 $200^\circ\text{C}$ 、溶射回数108回の条件で溶射試験を行った基材（試験No. 2-1）の側面写真である。

【図8】溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 $200^\circ\text{C}$ 、溶射回数30回の条件で溶射試験を行った基材（試験No. 2-2）の側面写真である。

##### 【0039】

【図9】溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 $200^\circ\text{C}$ 、溶射回数58回の条件で溶射試験を行った基材（試験No. 2-3）の側面写真である。

【図10】溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 $200^\circ\text{C}$ 、溶射回数30回の条件で溶射試験を行った溶射被膜ならびに基材（試験No. 2-2）の断面のSEM写真である。

【図11】溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 $200^\circ\text{C}$ 、溶射回数58回の条件で溶射試験を行った溶射被膜ならびに基材（試験No. 2-3）の断面のSEM写真である。

【図12】溶射粉末の粒度 $45\mu\text{m}$ 以下、基材温度 $200^\circ\text{C}$ 、溶射回数30回の条件で溶射試験を行った溶射被膜（試験No. 2-2）のX線回折図である。

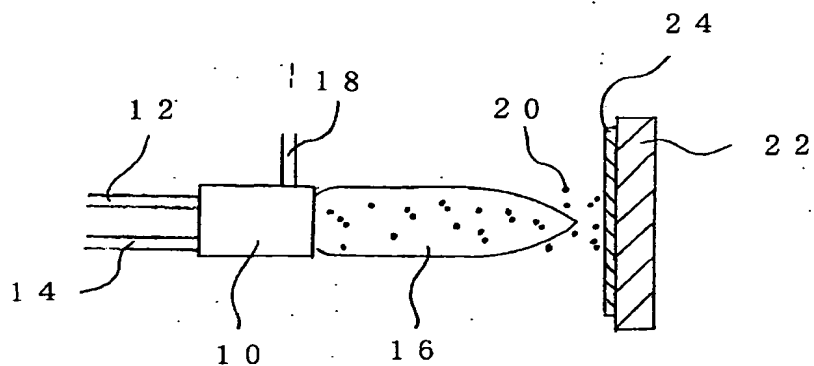
#### 【符号の説明】

##### 【0040】

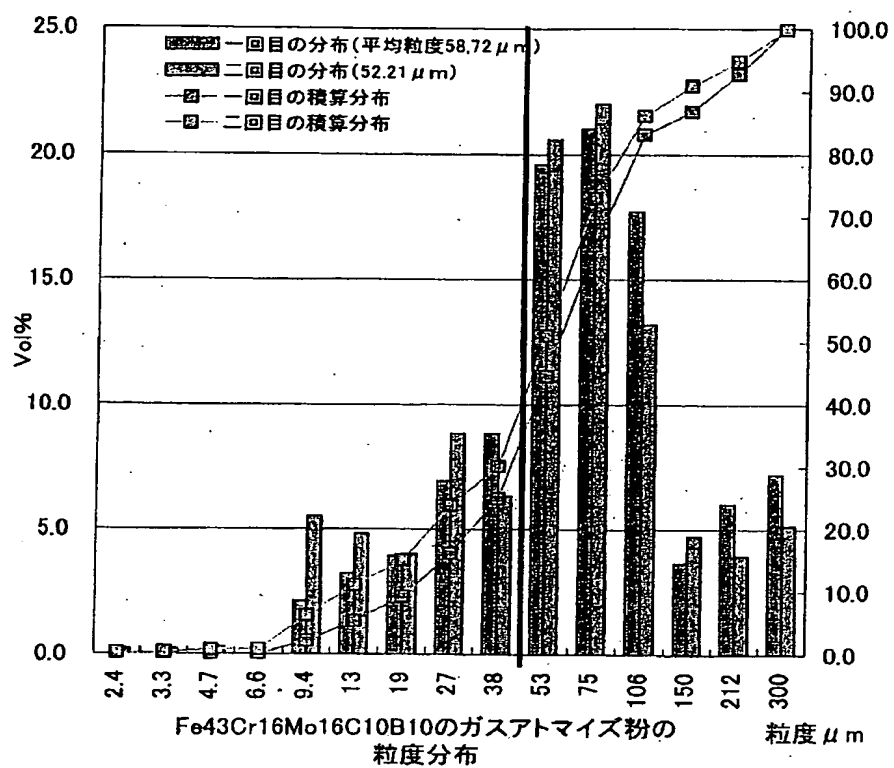
10	溶射ガン
12	燃料パイプ
14	酸素パイプ
16	ガスフレイム
18	溶射材料供給パイプ
20	溶射粒子
22	基材
24	溶射被膜

【書類名】 図面

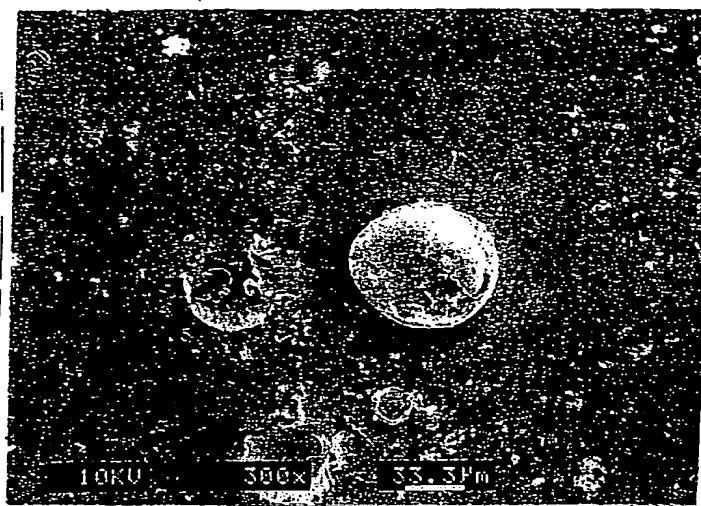
【図 1】



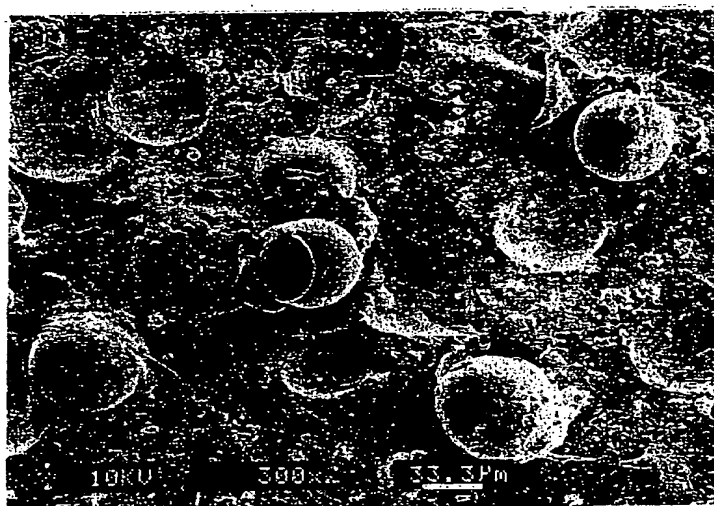
【図 2】



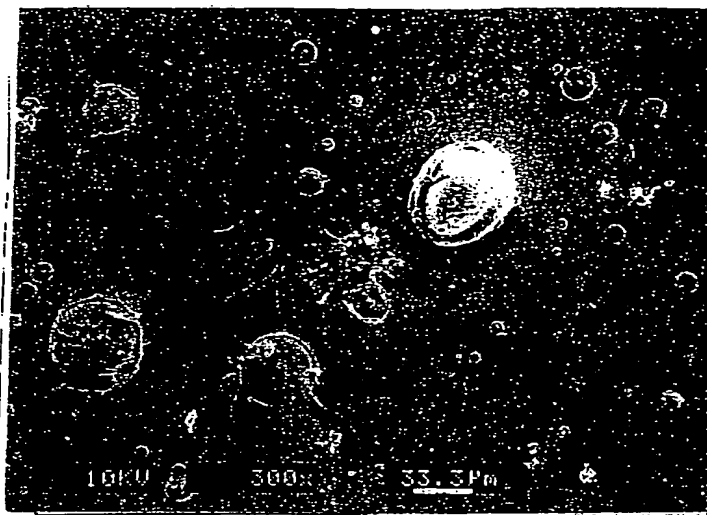
【图 3】



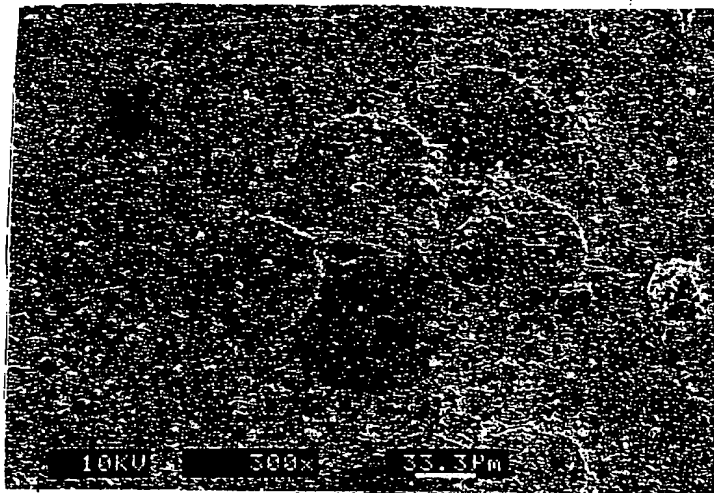
【图 4】



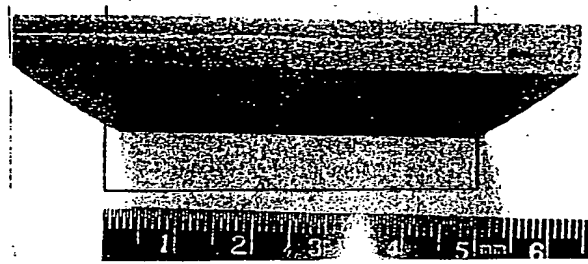
【图 5】



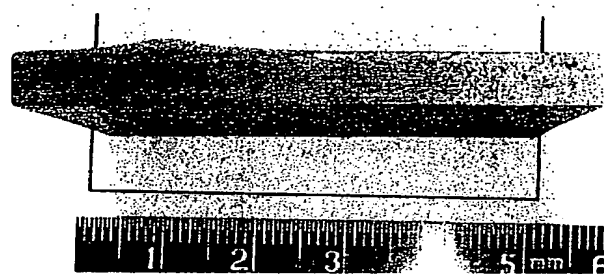
【图 6】



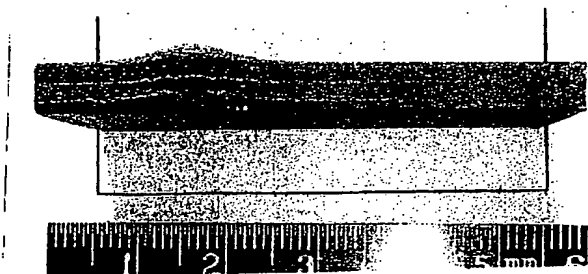
【图 7】



【图 8】



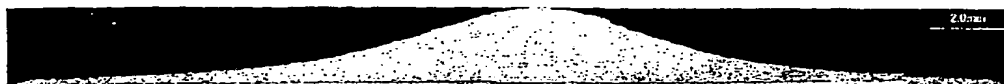
【图 9】



【图 1 0】



【图 1 1】



【图 1 2】

